

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
24. Juli 2003 (24.07.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/059896 A1(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C07D 277/36,  
C07C 21/18, A01N 43/78SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,  
UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/00028

(22) Internationales Anmeldedatum:  
3. Januar 2003 (03.01.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 01 238.5 15. Januar 2002 (15.01.2002) DE(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): BAYER CROPSCIENCE AKTIENGE-  
SELLSCHAFT [DE/DE]; Alfred-Nobel-Str. 50, 40789  
Monheim (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): STRAUB, Alexander  
[DE/DE]; Moospfad 30, 42113 Wuppertal (DE).(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER CROPSCIENCE  
AKTIENGESELLSCHAFT; Legal and Patents, Patents  
and Licensing, 51368 Leverkusen (DE).(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,  
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH,  
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),  
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,  
TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,  
DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL,  
PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI,  
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

## Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii) für die folgenden Bestimmungsstaaten AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii) für alle Bestimmungsstaaten

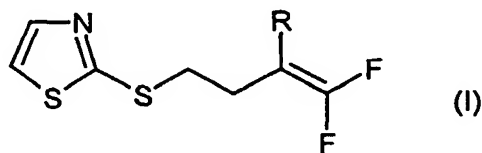
## Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING HALOGENATED 2-(3-BUTENYLSULFANYL)-1,3-THIAZOLES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HALOGENIERTEN 2-(3-BUTENYLSULFANYL)-1,3-THIAZOLEN



(57) Abstract: The invention relates to a method for producing compounds of formula (I), wherein R represents H or F. Said method is characterised in that a compound of formula (II), wherein X represents halogen, mesylate or tosylate, is reacted with a rhodanide; the reaction product is converted into a dithiocarbamate with H<sub>2</sub>S or a salt thereof; and a reaction is then carried out with acetaldehyde, chloroacetaldehyde or chloroacetaldehyde dialkylacetal. The invention also relates to intermediate products used in said method.

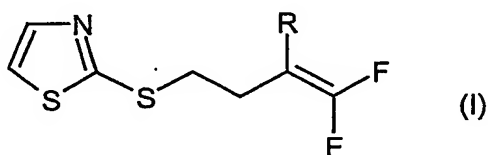
(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I), worin R für H oder F steht, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (II) in welcher X für Halogen, Mesylat oder Tosylat steht, mit einem Rhodanid reagieren lässt, das Reaktionsprodukt mit H<sub>2</sub>S oder einem seiner Salze zu einem Dithiocarbamat umsetzt und daran eine Umsetzung mit Acetaldehyd, Chloroacetaldehyd oder Chloroacetaldehyddialkylacetal anschließt, sowie in diesem Verfahren verwendete Zwischenprodukte.



- 
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Verfahren zur Herstellung von halogenierten 2-(3-Butenylsulfanyl)-1,3-thiazolen

- 5 Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von halogenierten 2-(3-Butenylsulfanyl)-1,3-thiazolen der Formel (I),



10 worin

R für H oder F steht.

15 2-[(3-Butenyl)sulfanyl]-1,3-thiazole der Formel (I) sind wichtige Vorstufen für die Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln, wie sie z.B. in WO 01/02378, US 3,513,172, US 3,697,538 oder WO 95/24403 beschrieben werden. Die Verbindung 2-[(3,4,4-Trifluor-3-butenyl)sulfanyl]-1,3-thiazol wurde in WO 86/07590 beschrieben. Die Verbindung 2-[(4,4-Difluor-3-butenyl)sulfanyl]-1,3-thiazol wurde z.B. in WO 95/24403 beschrieben.

20

Die Herstellung von 2-[(3,4,4-Trifluor-3-butenyl)sulfanyl]-1,3-thiazol oder 2-[(4,4-Difluor-3-butenyl)sulfanyl]-1,3-thiazol erfolgte bislang gemäß WO 86/07590 durch Metallierung von Thiazol mit n-Butyllithium, Umsetzung mit elementarem Schwefel und anschließender Umsetzung mit 4-Brom-1,1,2-trifluor-1-buten (siehe Bsp. 16 aus  
25 WO 86/07590) oder durch Alkylierung von 2-Mercaptothiazol mit 4-Brom-1,1,2-trifluor-1-buten (siehe auch WO 01/02378). Ein entsprechender Ansatz wird auch bei der Herstellung von 2-[(4,4-Difluor-3-butenyl)sulfanyl]-1,3-thiazol verfolgt (siehe WO 98/47884 oder WO 95/04727).

Für die Herstellung der hierzu benötigten Vorstufe 2-Mercapto-1,3-thiazol sind bereits eine Reihe von Verfahren beschrieben worden (WO 98/37074, EP 0 926 140 A1, US 5,994,553, US 2,426,397, Mathes et al. (1948), *J. Am. Chem. Soc.* 70, 1451).

5 In den hier beschriebenen Verfahren wird jeweils die Umsetzung eines Salzes der Dithiocarbaminsäure, insbesondere das Ammoniumdithiocarbamat mit einer wässrigen Lösung von Chloracetaldehyd unter sauren oder neutralen Bedingungen beschrieben.

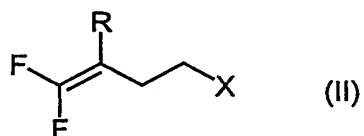
10 Diese Dithiocarbamate und deren Säuren sind jedoch instabil (Gattow et al. (1969) *Z. Anorg. Allg. Chem.* 365, 70; Gattow und Hahnkamm (1969), *Z. Anorg. Allg. Chem.* 364, 161; Redemann et al. (1955) *Org. Synth. Coll. Vol.* 3, 763; Fourquet (1969) *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3, 301; Hahnkamm et al. (1969) *Z. Anorg. Allg. Chem.* 368, 127). Das hat zur Folge, dass es zu erheblichen Nebenreaktionen und zur  
15 Freisetzung von gefährlichem Schwefelkohlenstoff kommen kann. Die Ausbeuten sind entsprechend schlecht. Hinzu kommt, dass die Synthese von Ammoniumdithiocarbamat mit dem Einsatz des gefährlichen Schwefelkohlenstoffs und des gasförmigen Ammoniaks verbunden ist.

20 Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es deshalb, ein Verfahren zu entwickeln, welches eine Alternative zu den genannten Verfahren darstellt und unter Umgehung der Zwischenstufe 2-Mercapto-1,3-thiazol direkt zu den gewünschten Endprodukten der Formel (I) führt.

25 Es war bekannt, dass sich Arylthiocyanate mittels Schwefelwasserstoff in S-Aryldithiocarbamate überführen lassen und diese mit Chloroacetaldehyddiethylacetal zu 2-Arylmercaptothiazolen cyclisiert werden können (Maeda et al. (1983), *Chem. Pharm. Bull.* 31, 3424, siehe Chart 3, VII). Die Cyclisierung von Methylthiocarbamat mit Chloracetaldehyd ist ebenfalls eine bekannte Reaktion (Brandsma et al. (1985) *Synthesis*, 948). Die nachstehend genannte Verbindung der Formel V, in  
30 welcher R für F steht, ist aus US 3,510,503 bekannt.

Es wurde nun gefunden, dass man Verbindungen der Formel (I) herstellen kann, indem man

- 5 (a) eine Verbindung der Formel (II)



10 worin

R für H oder F und bevorzugt für F steht, und

X für Brom, Chlor, Mesylat oder Tosylat und bevorzugt für Brom steht,

- 15 mit einem Rhodanidsalz der Formel (III)

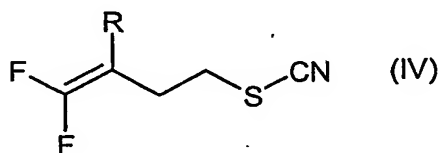


20 worin

$M^+$  für Wasserstoff, für ein Ammoniumion, ein Tetraalkylammoniumion oder ein Alkalimetallion, z.B.  $K^+$  oder  $Na^+$  steht,

zu 3-Butenyl-thiocyanaten der Formel (IV)

25



worin

R die vorstehend angegebene Bedeutung hat,

5 gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels

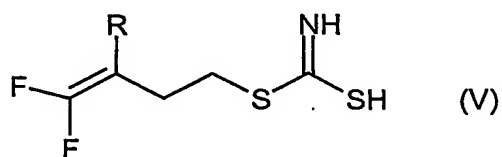
umsetzt,

10 (b) diese anschließend durch Zuführung von Schwefelwasserstoff oder von Salzen des Schwefelwasserstoffs,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels,

15

in das 3-Butenyl-1-dithiocarbamat der Formel (V)



20

worin

R die vorstehend angegebene Bedeutung hat,

überführt, und

25

(c) dieses schließlich, gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, mit Acetaldehyd, Chloracetaldehyd ( $\text{ClCH}_2\text{CHO}$ ) oder dessen Acetale, z.B. Chloracet-

aldehyddialkylacetal, umgesetzt. Bei den Acetalen kann es sich auch um cyclische Acetale handeln.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass auf die Verwendung des instabilen Ammoniumdithiocarbamats verzichtet werden kann. Die Zwischenstufen der Formel (IV) und (V) sind dagegen lagerstabil. 3,4,4-Trifluor-3-butenyl-1-dithiocarbamat der Formel (V) lässt sich z.B. entweder mit Acetaldehyd, Chloracetaldehyd oder dessen Acetalen sehr leicht zum 2-[(3,4,4-Trifluor-3-butenyl)sulfanyl]-1,3-thiazol umsetzen, ohne dass man Zersetzung und Freisetzung von gefährlichem CS<sub>2</sub> befürchten muss und ohne dass harzige Nebenprodukte auftreten, wie sie bei der Umsetzung von Ammoniumdithiocarbamat mit Chloracetaldehyd auftreten. Solche Nebenprodukte werden auch in EP 0 926 140 A1 erwähnt. Auf das in den bisherigen Verfahren verwendete oxidationsempfindliche 2-Mercapto-1,3-thiazol kann verzichtet werden. Bei der Umsetzung von Verbindungen der Formel (V) mit (cyclischen) Acetalen ist die Gegenwart einer Säure, wie z.B. HCl, p-Toluolsulfonsäure oder Methansulfonsäure von Bedeutung.

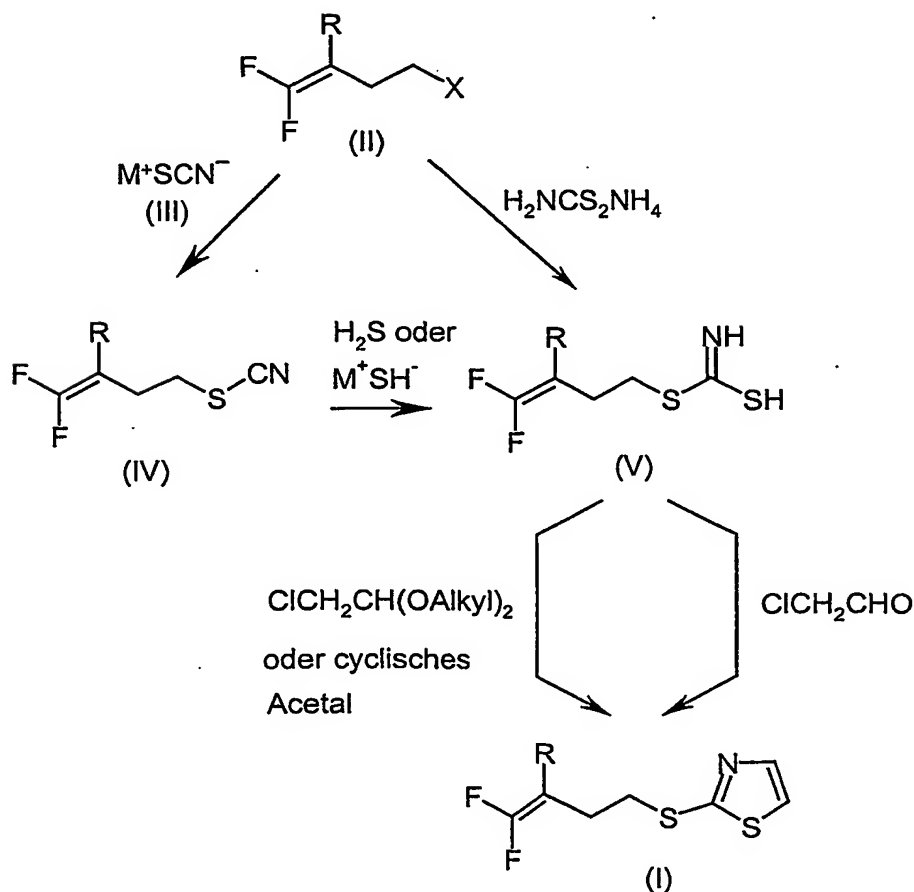
Ein weitere Besonderheit des Verfahrens ist in der Umsetzung von 3-Butenyl-thiocyanaten der Formel (IV) mit Schwefelwasserstoff bzw. mit dessen Salzen zu sehen. Schwefelnucleophile, wie z.B. das H<sub>2</sub>S addieren in der Regel an die Doppelbindung fluorhaltiger Olefine (z.B. Ali et al. (1982), J. Med. Chem. 25, 1235). In der vorliegenden Erfindung konnte gezeigt werden, dass die Addition von H<sub>2</sub>S bzw. von dessen Salzen (Reaktion (b)) an Verbindungen der Formel (IV) überraschenderweise ausschliesslich an die Thiocyanatgruppe und nicht an das Olefin erfolgt. Diese hier beschriebene Reaktion ist ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Aus dem gleichen Grund ist es auch als überraschend anzusehen, dass bei der Reaktion eines Rhodanidsalzes der Formel (III) (M<sup>+</sup>SCN<sup>-</sup>) und einer Verbindung der Formel (II) nur die Substitution des Restes X, nicht aber die Addition an die Doppelbindung erfolgt. Für eine Reaktion von Verbindungen der Formel (II) mit Salzen der Rhodansäure der Formel (III) war es ferner nicht zu erwarten, dass das gewünschte Thiocyanat der Formel (IV) auf diese Weise erhalten werden kann.

Bekannt ist bislang vielmehr, dass bei Umsetzungen von Alkylhalogeniden mit Rhodansäuresalzen häufig die thermodynamisch stabileren Isothiocyanate entstehen (vgl. Houben-Weyl Bd. IX, S. 857 und S. 867). Es ist daher als außergewöhnlich zu bezeichnen, dass im vorliegenden Fall ausschließlich das gewünschte Regioisomer 3-Butenyl-thiocyanat erhalten wird. Die beschriebene Reaktion (a) ist ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

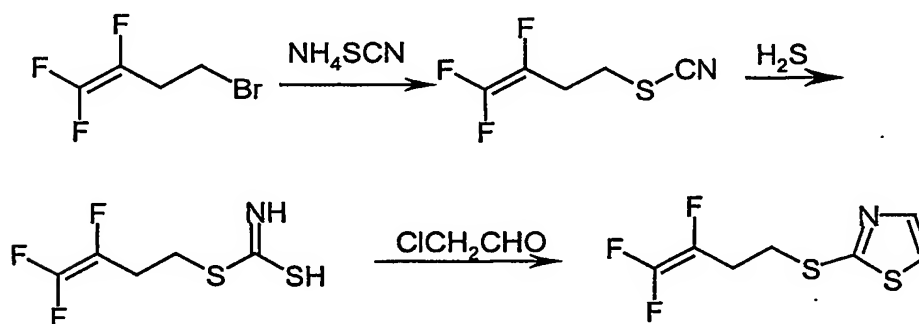
Alternativ zum oben genannten Verfahren ist es auch möglich, Verbindungen der Formel (II) direkt mit Ammoniumdithiocarbamat ( $\text{H}_2\text{NCS}_2\text{NH}_4$ ) zu 3-Butenyl-1-dithiocarbamaten der Formel (V) umzusetzen.

Das erfindungsgemäße Verfahren sowie der vorstehend genannte alternative Schritt lassen sich schematisch wie folgt darstellen:





Verwendet man beispielsweise 4-Brom-1,1,2-trifluor-1-buten und Ammonium-  
rhodanid erhält man 3,4,4-Trifluor-3-butenylthiocyanat, das dann mit H<sub>2</sub>S zu 3,4,4-  
Trifluor-3-butenyl-dithiocarbamat umgesetzt wird. Durch die weitere Umsetzung des  
5 3,4,4-Trifluor-3-butenyl-dithiocarbamats mit Chloracetaldehyd erhält man dann 2-  
[(3,4,4-Trifluor-3-butenyl)sulfanyl]-1,3-thiazol. Dieser Reaktionsablauf kann  
schematisch wie folgt dargestellt werden:



10

Die erfindungsgemäßen Verfahrensschritte können jeweils direkt aufeinander folgen oder auch jeweils einzeln durchgeführt werden, wobei das jeweilige Produkt auch gereinigt werden kann.

15

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) verwendeten Verbindungen zur Herstellung der Verbindungen der Formel (IV) sind durch die Formel (II) charakterisiert. In der Formel (II) steht X insbesondere bevorzugt für Brom und R insbesondere bevorzugt für Fluor. Die Verbindungen der Formel (II) sind bekannte Verbindungen. Verbindungen der Formel (II) in welcher X für F steht, werden z.B. in WO 86/07590  
20 beschrieben und können nach dem dort angegebenen Verfahren hergestellt werden. Verbindungen der Formel (II) in welcher X für H steht, werden z.B. in GB 2304713 beschrieben und können nach dem dort angegebenen Verfahren hergestellt werden.

25

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (a) weiter verwendeten Verbindungen zur Herstellung der Verbindungen der Formel (IV) sind durch die Formel (III) charakte-

risiert. In der Formel (III) steht  $M^+$  bevorzugt für Kalium-, Natrium- oder Ammoniumionen, insbesondere bevorzugt für Ammoniumionen. Die Rhodanidsalze (Thiocyanate) der Formel (III) wie z.B. das Ammoniumrhodanid ( $NH_4SCN$ ) sind bekannte Verbindungen und sind kommerziell erhältlich.

5

Die Verbindungen der Formel (IV), die auch Ausgangsstoffe für die Herstellung der Verbindungen der Formel (V) sind, sind als neue Substanzen auch Gegenstand der vorliegenden Anmeldung. In der Formel (IV) steht R bevorzugt für Wasserstoff oder Fluor, besonders bevorzugt für Fluor.

10

Die Verbindungen der Formel (IV) können nach dem vorstehend genannten Verfahren (a) hergestellt werden. Die Herstellung von Trifluorbutenyl-dithiocarbamaten wurde z.B. in US 3,510,503 beschrieben, wobei dort die Umsetzung eines 4-Brom-1,1,2-trifluor-1-butens unter anderem mit einem substituierten Ammoniumdithiocarbamat erfolgt oder wobei nach Kondensation eines geeigneten Mercaptans und  $CS_2$  unter basischer Katalyse die Zugabe von 4-Brom-1,1,2-trifluor-1-buten erfolgt.

15

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (b) weiter verwendeten Verbindungen zur Herstellung der Verbindungen der Formel (V) sind Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ) sowie dessen Salze. Diese Verbindungen können allgemein mit den Formeln  $MSH$  und  $M_2S$  beschrieben werden, worin  $M^+$  z.B. für Ammoniumionen oder Natriumionen steht. Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren (b)  $H_2S$ , Ammoniumsulfid,  $NaSH$ -Lösung oder auch  $Na_2S$  eingesetzt.

20

Das beim alternativen erfindungsgemäßen Verfahren verwendbare Ammoniumsalz der Dithiocarbaminsäure ( $NH_2NCS_2NH_4$ ) zur Herstellung der Verbindung (V) ausgehend von Verbindungen der Formel (II) ist bekannt und auch kommerziell erhältlich.

25

30

Das beim erfindungsgemäßen Verfahren (c) zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) verwendete Chloracetaldehyd bzw. Chloracetaldehyddialkylacetale sind bekannt und kommerziell erhältlich.

- 5 Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (c) weiter verwendeten Verbindungen zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) sind durch die Formel (V) charakterisiert. Die Verbindungen der Formel (V) sind als neue Verbindungen Gegenstand der vorliegenden Anmeldung. Sie können nach den vorstehend genannten Verfahren (b) bzw. (a) und (b) hergestellt werden. Die Verbindungen der Formel (V) können als  
10 Tautomere vorliegen (siehe Darstellung oben und in Beispiel 2).

- Die erfindungsgemäßen Verfahren (a) bis (c) zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) werden vorzugsweise unter Verwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt. Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen neben Wasser vor allem inerte organische Lösungsmittel  
15 in Betracht. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 2-Methyl-tetrahydrofuran, Methyl-t-butylether oder  
20 Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether; Ketone, wie Aceton, Butanon oder Methyl-isobutyl-keton; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril oder Butyronitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methyl-formanilid, N-Methyl-pyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester, Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid, Alkohole,  
25 wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether oder deren Gemische mit Wasser.
- 30 Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des Verfahrens (a) kommen insbesondere protisch-polare Lösungsmittel wie z.B. Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-

Propanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Diethylen-  
glykolmonomethylether oder Diethylenglykolmonoethylether in Frage. In einer  
besonders bevorzugten Ausführungsform wird als Verdünnungsmittel Ethanol  
verwendet.

5

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des Verfahrens (b) kommen insbesondere  
z.B. Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Dioxan, Tetra-  
hydrofuran, 2-Methyl-tetrahydrofuran, Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether,  
Pyridin, Essigsäureethylester oder Isopropylacetat in Frage. In einer besonders  
bevorzugten Ausführungsform wird als Verdünnungsmittel Methyl-*tert*-butylether  
eingesetzt.

10

Als Verdünnungsmittel zur Durchführung des Verfahrens (c) kommen insbesondere  
z.B. Dioxan, Acetonitril und Carbonsäuren, wie z.B. Eisessig, p-Toluolsulfonsäure,  
Methansulfonsäure oder Gemische davon in Frage. Die Carbonsäuren, p-Toluol-  
sulfonsäure oder Methansulfonsäure werden bevorzugt auch nur in katalytischen  
Mengen zugesetzt.

15

Als Reaktionshilfsmittel für die erfindungsgemäßen Verfahren (a) und (b) kommen  
die im Allgemeinen üblichen anorganischen oder organischen Basen oder Säure-  
akzeptoren in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise Alkalimetall- oder Erdalkali-  
metall-, -acetate, -amide, -carbonate, -hydrogencarbonate, -hydride, -hydroxide oder  
-alkanolate, wie beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Calcium-acetat, Lithium-,  
Natrium-, Kalium- oder Calcium-amid, Natrium-, Kalium- oder Calcium-carbonat,  
Natrium-, Kalium- oder Calcium-hydrogencarbonat, Lithium-, Natrium-, Kalium-  
oder Calcium-hydrid, Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calcium-hydroxid, Natrium-  
oder Kalium- -methanolat, -ethanolat, -n- oder -i-propanolat, -n-, -i-, -s- oder -t-  
butanolat; weiterhin auch basische Stickstoffverbindungen, wie beispielsweise  
Ammoniak, Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Ethyl-diiso-  
propylamin, N,N-Dimethyl-cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Ethyl-dicyclohexyl-  
amin, N,N-Dimethyl-anilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, 2-Methyl-, 3-

20

25

30

Methyl-, 4-Methyl-, 2,4-Dimethyl-, 2,6-Dimethyl-, 3,4-Dimethyl- und 3,5-Dimethyl-pyridin, 5-Ethyl-2-methyl-pyridin, 4-Dimethylamino-pyridin, N-Methyl-piperidin, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]-octan (DABCO), 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]-non-5-en (DBN), oder 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-en (DBU).

5

Für das Verfahren (b) werden bevorzugt 0,1-20 mol-% Base verwendet, besonders bevorzugt 0,5-8 mol-% Base.

10

Als Reaktionshilfsmittel für das erfindungsgemäße Verfahren (c) kommen insbesondere z.B. Carbonsäuren, wie z.B. Eisessig, HCl, BF<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Trifluoressigsäure, p-Toluolsulfonsäure oder Methansulfonsäure in Betracht, die direkt als Lösungsmittel verwendet werden, der Reaktion jedoch auch in katalytischen Mengen zugesetzt werden können. Bevorzugt liegen dabei 0,1 bis 10 mol-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 mol-% der genannten Reaktionshilfsmittel vor.

15

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem größeren Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 120°C. Bevorzugte Temperaturbereiche können auch den Herstellungsbeispielen ent-

20

nommen werden.

Die erfindungsgemäßen Verfahren werden im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, die erfindungsgemäßen Verfahren unter erhöhtem oder vermindertem Druck - im Allgemeinen zwischen 0,1 bar und 50 bar, bevorzugt zwischen 1 und 10 bar - durchzuführen.

25

30

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Ausgangsstoffe im Allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der Komponenten in einem größeren Überschuss zu verwenden. Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) werden vorzugsweise pro Mol der Verbindung der Formel (IV) 1,5 bis 3 Mol Schwefelwasserstoff bzw. ein Salz

desselben verwendet. Die Umsetzung wird im Allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels durchgeführt und das Reaktionsgemisch wird im Allgemeinen mehrere Stunden bei der erforderlichen Temperatur gerührt. Die Aufarbeitung wird nach üblichen Methoden durchgeführt (vgl. 5 die Herstellungsbeispiele).

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (IV) wird das Rhodanid der Formel (III) in Lösungsmittel, bevorzugt Alkohol, mit einer Verbindung der Formel (II) gerührt, 10 bevorzugt bei Raumtemperatur, wobei ein Niederschlag entsteht. Anschließend wird der Ansatz unter Rückfluss erhitzt und dann abgekühlt, das Filtrat abgesaugt und eingedampft.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (V) wird in eine Lösung der Verbindung der Formel (IV), bevorzugt in Methyl-t-butylether, bei Anwesenheit einer Base, bevorzugt Triethylamin, langsam Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet und anschließend gerührt. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wird die Verbindung der Formel (V) erhalten. 15

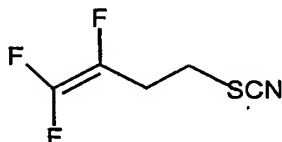
20 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) wird die Verbindung der Formel (V) in Verdünnungsmittel, bevorzugt Dioxan, mit einer wässrigen Chloracetaldehydlösung bei Anwesenheit einer katalytischen Menge Salzsäure versetzt und unter Schutzgas gekocht. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) wird die Verbindung der Formel (V) in Verdünnungsmittel, bevorzugt Eisessig, mit Chloracetaldehyddiethylacetal und bei Anwesenheit einer katalytischen Menge von p-Toluolsulfonsäuremonohydrat versetzt und bei erhöhter Temperatur gerührt. Nach Abkühlung auf 25 30 Raumtemperatur wird eingedampft, der Rückstand z.B. in Dichlormethan aufge-

nommen und mit Lauge, bevorzugt 1 N Natronlauge gewaschen und die organische Phase abgetrennt.

- 5 Die Herstellung der Verbindungen der Formel (I) geht auch aus den nachfolgenden Beispielen hervor, die die Verfahrensschritte (a), (b) und (c) weiter illustrieren. Die Beispiele sind jedoch nicht in einschränkender Weise zu interpretieren.

**Beispiele****Beispiel 1: Herstellung von 3,4,4-Trifluoro-3-butenylthiocyanat (Verfahren (a))**

5



10

60,25 g (771,7 mmol) Ammoniumrhodanid wird in 400 ml Ethanol mit 164,3 g (810,3 mmol) 4-Brom-1,1,2-trifluor-1-buten versetzt und 2h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein weißer Niederschlag entsteht. Anschließend wird 8 h zum Rückfluss gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird abgesaugt und das Filtrat im Vakuum eingedampft. Der Eindampfrückstand wird in Dichlormethan aufgenommen, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum eingedampft. Man erhält 121,1 g (93,3 % der Theorie; Gehalt nach GC/MS: 99,4

15

$R_f$  (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 0,85.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$ =2,8-2,92 (m, 2H), 3,1 (t, 1H).

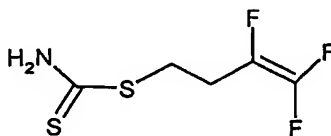
20

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 100 MHz):  $\delta$ =26,6 (CH<sub>2</sub>-CF), 29,5 (S-CH<sub>2</sub>), 110,9 (SCN), 125,4 (CF), 153,7 (CF<sub>2</sub>).

MS (DCI, NH<sub>3</sub>): 167 (11 %, M<sup>+</sup>), 108 (92%), 95 (100%), 69 (40%).

**Beispiel 2: Herstellung von 3,4,4-Trifluoro-3-butenyldithiocarbamat (Rhodanidverfahren) (Verfahren (b))**

25





Man leitet in eine Lösung von 33,41 g (200 mmol) 3,4,4-Trifluoro-3-butenylthiocyanat und insgesamt 0,26 g Triethylamin in 130 ml Methyl-*tert.*-butylether bei 10°C langsam Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung ein (ca. 2 Moläquivalente) und rührt anschließend bei Raumtemperatur über Nacht. Nach Verdampfen des Lösungsmittels im Vakuum erhält man 41,2 g (88,5 % der Theorie; Gehalt nach GC/MS: 86,4 Flächen-%) eines kristallisierenden Rückstands, der aus kaltem Toluol umkristallisiert werden kann.

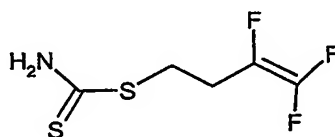
Smp.: 49-53°C

R<sub>f</sub> (SiO<sub>2</sub>, Toluol-Essigester 4:1): 0,5.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz): δ=2,65-2,82 (m, 2H), 3.41 (t, 2H), 6.7 (broad s, 1H), 7.25 (broad s, 1H).

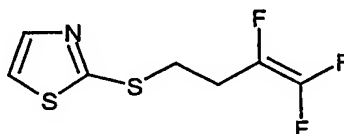
MS (DCl, NH<sub>3</sub>): 201 (0,2 %, M<sup>+</sup>), 119(50%), 93 (58%), 60 (100%).

**Beispiel 3: Herstellung von 3,4,4-Trifluoro-3-butenyldithiocarbamat (Ammoniumdithiocarbamat-Verfahren)**



2,8 g (25 mmol) Ammoniumdithiocarbamat werden in 40 ml Ethanol tropfenweise mit 5,32 g (26,3 mmol; Reinheit 93,2%) 4-Brom-1,1,2-trifluor-1-buten versetzt, 3 h bei 40°C gerührt, wobei man nach 1 h nochmals 2,8 g Ammoniumdithiocarbamat hinzugibt, und alles 8 h bei Raumtemperatur stehen lässt. Man saugt ab, dampft das Filtrat im Vakuum ein, nimmt den Rückstand in Dichlormethan auf und wäscht einmal mit Wasser und trocknet die organische Phase mit Natriumsulfat. Nach Eindampfen im Vakuum erhält man 4,3 g (63 % der Theorie; Gehalt nach GC/MS: 74 Flächen-%) eines halbkristallinen Rückstands.

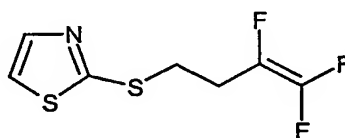
**Beispiel 4: Herstellung von 2-[(3,4,4-Trifluoro-3-butenyl)sulfanyl]-1,3-thiazol  
(Verfahren (c) mit Chloracetaldehyd)**



5

15,1 g (64,8 mmol; Reinheit 86,3 %) 3,4,4-Trifluoro-3-butenyldithiocarbamat werden in 100 ml Dioxan mit 0,2 ml konz. Salzsäure und 12,4 g (71,2 mmol) 45%iger wässriger Chloracetaldehydlösung versetzt. Man kocht 4 h unter Argon, wobei nach 2 h nochmals 1 ml Chloracetaldehydlösung hinzugegeben werden. Anschließend wird im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Dichlormethan aufgenommen, mit Wasser gewaschen und die organische Phase nach Trocknung mit MgSO<sub>4</sub> im Vakuum eingedampft. Man erhält 16 g (94,4% der Theorie; Gehalt nach GC/MS: 86,1 Flächen-%) eines Öls, das bei 0,4 T/86°C destilliert werden kann.

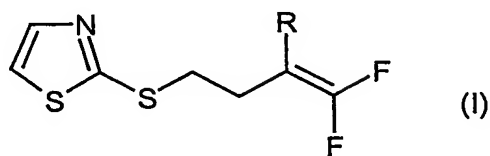
15 **Beispiel 5: Herstellung von 2-[(3,4,4-Trifluoro-3-butenyl)sulfanyl]-1,3-thiazol  
(Verfahren (c) mit Chloracetaldehyddiethylacetal)**



20 3 g (14,9 mmol) 3,4,4-Trifluoro-3-butenyldithiocarbamat werden in 15 ml Eisessig mit 2,3 g (15,1 mmol) Chloracetaldehyddiethylacetal und 40 mg p-Toluolsulfonsäuremonohydrat versetzt. Man rührt 1,5 h bei 95°C und dampft nach Abkühlung auf Raumtemperatur anschließend im Vakuum ein. Der Eindampfrückstand wird in Dichlormethan aufgenommen, mit 1 N Natronlauge gewaschen, die organische Phase  
25 abgetrennt, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und im Vakuum eingedampft. Man erhält 2,8 g (81,5 % der Theorie; Gehalt nach GC/MS: 97,7 Flächen-%) eines Öls.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zum Herstellen einer Verbindung der Formel (I)

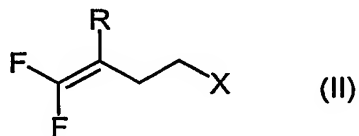


worin

R für H oder F steht, und

dadurch gekennzeichnet, dass man

- (a) eine Verbindung der Formel (II)



worin

R für H oder F steht, und

X für Brom, Chlor, Mesylat oder Tosylat steht,

mit einer Verbindung der Formel (III)

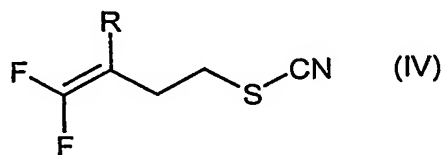


worin

$M^+$  für Wasserstoff, für ein Ammoniumion, ein Tetraalkyl-  
ammoniumion oder ein (Erd)Alkalimetallion steht,

5

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in  
Gegenwart eines Verdünnungsmittels zu Verbindungen der Formel (IV)



10

worin

R die vorstehend angegebene Bedeutung hat,

umsetzt,

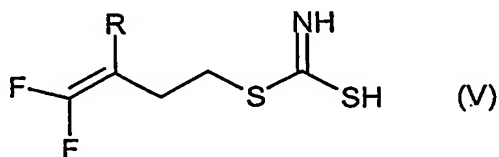
15

(b) diese anschließend durch Zuführung von Schwefelwasserstoff oder  
dessen Salzen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebe-  
nenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels,

20

in eine Verbindung der Formel (V)



25

worin

R die vorstehend angegebene Bedeutung hat,

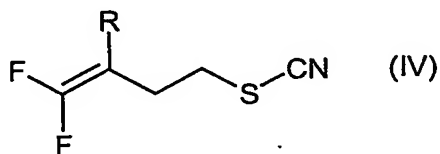
überführt, und

5

- (c) diese mit Acetaldehyd, Chloracetaldehyd ( $\text{ClCH}_2\text{CHO}$ ) oder dessen Acetalen oder cyclischen Acetalen gegebenenfalls in Gegenwart eines sauren Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.

10

2. Verfahren zum Herstellen einer Verbindung der Formel (IV)

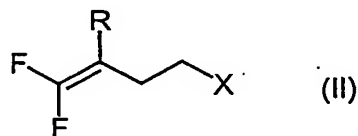


worin

15

R die vorstehend angegebene Bedeutung hat,

dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (II)



20

worin R und X die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben,

mit einem Rhodanidsalz der Formel (III)

25



worin

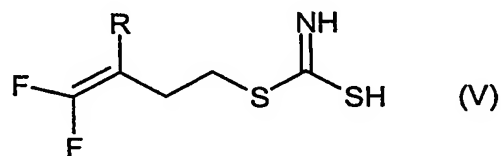
$M^+$  die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat,

5

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

3. Verfahren zum Herstellen von Verbindungen der Formel (V)

10

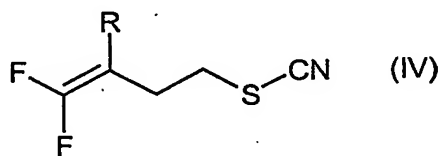


worin

15

R die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat,

dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (IV)



20

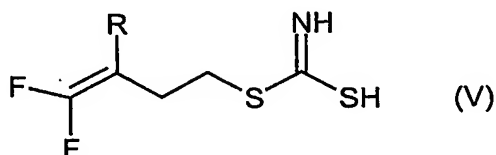
worin

R die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat,

25

mit Schwefelwasserstoff oder dessen Salzen gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

4. Verfahren zum Herstellen einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (V)



worin

R die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat,

mit Acetaldehyd, Chloracetaldehyd ( $\text{ClCH}_2\text{CHO}$ ) oder dessen Acetale gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines sauren Reaktionshilfsmittels umgesetzt.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (II) mit  $\text{HSCN}$  bei Gegenwart einer Base umsetzt.
6. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (II) mit  $\text{NH}_4\text{SCN}$  umsetzt.
7. Verfahren gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Verdünnungsmittel bei der Umsetzung ein Alkohol verwendet wird.
8. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (IV) mit  $\text{H}_2\text{S}$  umsetzt.
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1, 3 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart einer Base durchgeführt wird.

10. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (V) mit Chloracetaldehyddialkylacetal umsetzt.

5 11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1, 4 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung in Gegenwart einer Säure erfolgt.

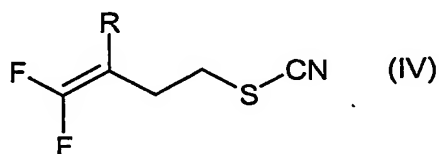
12. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (V) mit Chloracetaldehyd oder dessen Acetale in  
10 Gegenwart von 0,1 bis 10 mol-% p-Toluolsulfonsäure oder Methansulfonsäure umsetzt.

13. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel (V) mit Acetaldehyd umsetzt.

15 14. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass R für Fluor steht.

15. Verbindungen der Formel (IV)

20

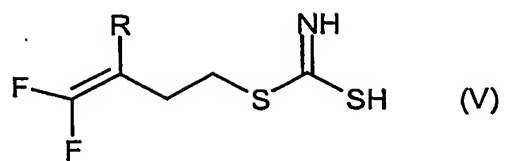


worin

25 R die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung hat.

16. Verbindungen der Formel (V)





und deren Salze

5      worin

R      für Wasserstoff steht.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/00028

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07D277/36 C07C21/18 A01N43/78

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07D C07C A01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN & JP 59 155355 A (SHIONOGI & CO LTD), 4 September 1984 (1984-09-04) abstract	1,3-14
A	EP 0 926 140 A (UBE INDUSTRIES) 30 June 1999 (1999-06-30) cited in the application claim 1	1,4-14
A	C.L. JENKINS, J.K. KOCHI: JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, vol. 36, no. 21, 1971, pages 3103-3111, XP002243668 Herstellung von Allylcarbiny] Thiocyanate, S.3110	3,15
	-/-	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*&amp;\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 June 2003

Date of mailing of the international search report

27/06/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schuemacher, A

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/00028

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	M.T. BOGERT: JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, vol. 25, 1903, pages 289-291, XP002243669 the whole document	3,4
A	US 3 510 503 A (BROKKE, MERVIN E. ET AL) 5 May 1970 (1970-05-05) cited in the application claim 1; example 1; table 1	1,3,16
A	WO 88 00183 A (FMC CORPORATION) 14 January 1988 (1988-01-14) claim 1; example 1; tables 1,2	1,3,16

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/00028

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 59155355	A	04-09-1984	NONE	
EP 0926140	A	30-06-1999	JP 11189588 A EP 0926140 A1 US 5994553 A	13-07-1999 30-06-1999 30-11-1999
US 3510503	A	05-05-1970	NONE	
WO 8800183	A	14-01-1988	US 4748186 A AU 7543187 A CN 87104606 A PT 85203 A WO 8800183 A1 ZA 8704727 A	31-05-1988 29-01-1988 13-01-1988 01-07-1987 14-01-1988 07-01-1988

# INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Internationales Kennzeichen

PCT/EP 03/00028

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> IPK 7 C07D277/36 C07C21/18 A01N43/78		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
<b>B. RESEARCHIERTE GEBIETE</b> Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C07D C07C A01N		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) CHEM ABS Data, EPO-Internal		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN & JP 59 155355 A (SHIONOGI & CO LTD), 4. September 1984 (1984-09-04) Zusammenfassung	1,3-14
A	EP 0 926 140 A (UBE INDUSTRIES) 30. Juni 1999 (1999-06-30) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1	1,4-14
A	C.L. JENKINS, J.K. KOCHI: JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY, Bd. 36, Nr. 21, 1971, Seiten 3103-3111, XP002243668 Herstellung von Allylcarbonyl Thiocyanate, S.3110	3,15
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  13. Juni 2003		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts  27/06/2003
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Beauftragter  Schuemaker, A

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	M.T. BOGERT: JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, Bd. 25, 1903, Seiten 289-291, XP002243669 das ganze Dokument ---	3,4
A	US 3 510 503 A (BROKKE, MERVIN E. ET AL) 5. Mai 1970 (1970-05-05) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Beispiel 1; Tabelle 1 ---	1,3,16
A	WO 88 00183 A (FMC CORPORATION) 14. Januar 1988 (1988-01-14) Anspruch 1; Beispiel 1; Tabellen 1,2 -----	1,3,16

# INTERNATIONALER RESEARCHBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/00028

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
JP 59155355	A	04-09-1984	KEINE		
EP 0926140	A	30-06-1999	JP	11189588 A	13-07-1999
			EP	0926140 A1	30-06-1999
			US	5994553 A	30-11-1999
US 3510503	A	05-05-1970	KEINE		
WO 8800183	A	14-01-1988	US	4748186 A	31-05-1988
			AU	7543187 A	29-01-1988
			CN	87104606 A	13-01-1988
			PT	85203 A	01-07-1987
			WO	8800183 A1	14-01-1988
			ZA	8704727 A	07-01-1988